PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

58-011581

(43) Date of publication of application: 22.01.1983

(51)Int.CI.

C09K 5/00

(21) Application number : **56-108669**

(71)Applicant:

KURARAY CO LTD

(22)Date of filing:

10.07.1981

(72)Inventor:

YOSHIOKA YOSHIHIRO

HARIMA HIROSHI

(54) HEAT ELEMENT COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled composition having improved long-term storage stability, capable of generating heat for a long time, obtained by adding a highly water- absorbing resin which is prepared by crosslinking an alkali metal salt of a specific maleic acid copolymer with a polyfunctional amine to metal powder, a reaction auxiliary, water, etc.

CONSTITUTION: Metal powder (preferably iron powder), a reaction auxiliary (preferably sodium chloride, etc. containing a monovalent metal), water, etc. are blended with (preferably 5W30pts.wt. calculated as absolute dry state based on 100pts.wt. metal powder) highly water-absorbing resin (having a water absorption magnification of preferably 50W800) which is obtained by crosslinking an alkali metal salt or ammonium salt of a maleic acid copolymer comprising monomers consisting of an &alpha:-olefin (preferably isobutylene, etc.) and/or a vinyl compound (preferably styrene, etc.) and maleic anhydride with a polyfunctional amine (e.g., ethylenediamine, etc.), to give the desired composition. ≥40mol% carboxyl group of the highly water-absorbing resin is preferably converted into an alkali metal salt or ammonium salt.

LEGAL STATUS

Date of request for examination

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(D) 日本国特許庁 (JP)

10 特許出願公開

@公開特許公報(A)

昭58—11581

⑤Int. Cl.³
C 09 K 5/00

識別記号

庁内整理番号 2104-4H 國公開 昭和58年(1983) 1 月22日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 5 頁)

❷発熱体組成物

20特

順 昭56-108669

②出 願 昭56(1981)7月10日

の発明 者 音岡教教

茨城県庭島郡波崎町太田98

◎発 明 者 針間浩

茨城県鹿島郡波崎町太田98

の出 願 人 株式会社クラレ

食敷巾酒津1621番地

②代 理 人 弁理士 本多堅

L 発明の名称 労働体組織物

2. 券許請求の報酬

会展粉,反応動剤および水を主成分とし、酸素 の存在下に発熱する発熱体温成物において、セー オレフィンおよびビニル化合物からなる酵よう理 ばれた少なくとも「製以上の単重体と無水マレイ ン酸とからなるマレイン酸共聚合体のアルマリル 異態またはアンモニウト担を、多価アミンを用い て無償して得られる高吸水性複数を設定したとと を仲積とする発熱体制減物。

た 発明の辞録な説明

本務倒は、金剛粉・反応助業および水を主成分とし、眼撃の存在下で勤働する発熱体組成物に関 マス

教教などの企員的と金属額化物などの反応助報 を有効減分とし、本と融資の存在下に発施する組 成物は、発展が基やかなことと、発動を長時間的 減し、しかも発火する単純がないことから、近年

カイロとして用いられるようになつてきた。との ような難鳴動は、似何えば、美。鹿伯・アルミニ ウム、縄などの金異額、田倒えば、塩化ナトリウ よ。塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化等一級。 崔心第二鉄、塩心マグネシウス、塩化フルミニウ 4、雄化等一扇、雄化等二级,臭化等一块,臭化 第二条。典心第一側。真心都二線などの金銭ハマ ゲン化物や、硫酸第二酸、硫酸マグキシウムなど の金属複数値のような反応動剤および(3)火の値に、 例水の発酵、発達、増煮などの目的で、衝性炎、 本勢,レリカグル、ケレタンフオームなどの高分 子苑遺体、アルモナ、砂、パーライト、パームキ ステイトなどを含む混合物で構成される。このよ うな組成的が最気性の貌に入れられ、さらにそれ 料型電不達達性フィルムで包装される。使用時に、 空気不適適性フィルルを取り除いた後に、手でも ひなどして、弦気中の観察と超級物とを混合する

しかしながら、このような前来のカイロは、本の母的の目的で用いられる治症炎、シリカゲル、

特開昭58-11581 (2)

育分子動物体、アルマナ、パームキュ9イトなどの保本剤の保水能力が不十分なために、発熱体制 成物が発熱するとともに、水の製発による放動が 動脈に進み、長時間にわたつで発熱を維持すると とが極めて困難であつた。このような欠点を維持すると する方法として、保水器として設水性製鋼を彫刻 する技術が、特問四 56 — 20 4 5 D および特額回 56 — 67 5 9 0 に提来されている。ところが、この ようにしてつくられたカイロも、長時間貯留された後に使用すると、発動しにくくなるという欠点 を有する。

本発明者らは、このような従来技術の欠点を改 食すべく程準機制した結果、金属粉、反応動剤を よび水を主成分とし、散業の存在下に発動する発 動能成動に、ローオレフィンなよびビニル化合物 からなる群より輩ばれた少なくとも「難以上の単 置体と鎖水マレイン酸とからなるマレイン酸共生 合体のアルカリ金属擬またはアンモニウム提を することにより、長時間貯蔵後も十分に発無し、 しかも長時間にわたつて発動を維持する発度体組成物が得られることを見出し、本発明を完成する に動つた。

養棄から、貧吸水性衝撃として、

- (3) でんぶんーポリ(メタ)アクリロエトリルグラフト共産合体のアルカリ中和物(くのような高級水生物単は、例えば特公駅49~43595号金額別報告等に翻示のものである)
- ② でんぶんあるいはキャロースー付加重合性本 相性単単体(無ポマレイン酸、アクリル酸)が ラフト共富合体のアルカリ中和物の現価体(こ のような高級水性膨散は、例えば特公別 35 -46179 号はよび図 55 - 46208 号公服明報書 争で思いられているものである。)
- (3) ビニルエステルと(メタ)アクリル酸エステルとの共富合体のケン化物(このような高酸水 性能制は、例えば特金額 58 - 87994 号公園製 調客等の掲示の方法によつて製造される。) (4) アクリル酸アルカリ金属塩あるいはメチケリ ル酸アクリル金属塩から得られる自己製養型ア

クサル酸アルカラ金属塩富合体(このような高 数水性機能は、供えば特額昭 55 - 44389 号お よび特務昭 56 - 24909 公種明細書等の観示の 対数によつて製造される。)

- (6) その他(契頼カルボキレノテルセ・ロース)などが知られている。しかし、本発明者らが、 長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも長時間にわたって発動を維持できる発動体施裁物を得るべく 単種検討した結果、このような目的を連続する ためには、使用する事能本性機器は次の条件を 調たす必要があり、的述の(1)~(6)の高段水性機 間では、不十分であることが明らかとなった。 (1)、泉水飲力が大きい。
 - (2) 含水状態での耐久性がすぐれる。(含水状態で、変量~アロセに長時間放産してものり 状とならない。)

本売明者らは、4ーオレフィンおよびビニル化 合物からなる所より選ばれた少なくとも1数の単 量体と無本マレイン酸とからなる婦本マレイン酸 我監合体のアルカリ金属塩またはアンモニウト基 を多価アミンを用いて組織した高級水性樹脂が上 配の条件を満足することを見出し、この高級水性 樹脂を使用することにより、最初的概安定性にす これ、しかも長時間発動できる発動体組成物を完成するに削った。

本発明において、使用される高級水性機関を構成するローマンフィンとしては直線状またに分枝状の政業数 2~12、好ましくは 2~目を有する。不能和技化水業を無味し、その例としてはエデレン、ファビレン、ブテン~1、ブテン~2、インブテン~1、ブテン~2、インブテン。ローペキセン、2~メチル~1~インテン。13~インテン・13~インテン・13~インテン・13~インテン・15~インタウエン、13~ヘキサリエン、13~エクタリエン、2~メチル~1~インテン・2~メテル~1~インテン・3~メテル~1~インテン・3~インテン・3~メテル~1~インテン・3~インテン・3~メテル~1~インテン・3~メテル~1~インテン・3~メテル~1~インテン・3~インテン・3~メテル~1~インテンが挙げられる。

また、ビニル化合物とは、無本マレチン散と失

重合し得る不能和化合物をいい、例えば、ステレン・自化ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル級などである。

これらの事業体は、単級で用いてもよいし、また。 2 都単は上を組合せて用いてもよい。これらの単量体のうち、エテレン、インプテレン等の。
ーオレフィン、ステレンあるいはメテルビニルエーテルがなかんずく、インプテレン範囲を過程が、免熱性および耐久性の流から好ましく用いられる。

マーオレフィンおよびビニル配合物からなる對 よう者ばれた少なくとも「種の単量体と無水マレ イン酸とからなる無水マレイン酸共富合体におけ るユーオレフィンまたはビニル化合物と無水マレ イン酸との組成比は、住成した共富合体をアルカ り金属またはアンモニナと反応させて得られる反 必生成物が水に再解するものであればどの程度で あつても強し支えない。本発剤において好ましく。 相いられるエチレン、イノブチレン、ステレン、 特別658-11581(3)

またはプテルビニルニーテルキーまその程度、多くの場合は1そル程度である(具体的には交互共産合体である)。

本発明で使用される多低アミンとは、無水マレイン酸共富合体を組得し着るものであった。 京都の都の部分のである。 ことで、多価フミンのである。 ことで、多価フミンのである。 ことで、多価フミンののである。 これののアミンをは、第1級、第1級、第2級全たは第3級のアミンにあってもよく、また、これののアミンののでもよい。 そののでもよい、エチレンテミン、コニテレンティン、エトランティン、エトラン・マンタミン、ペンタエテレンペキサミン、または分子量が5080以下のボリェデレンイミンが挙げられる。

高級本性影響は、何らかの方法でアルカリ金貨 塩またはアンモニウム塩とされたマレイン製料電 合体と多価でもンを水に筋解または分配した優に、 転換、無軽温、鉛弾することによりつくられる。 また、前記マレイン酸共変合体と、アルカリ金属

またはアンモニアを含む化合物を、水に溶解また は分数した硬に、多価アミンを収加し、乾燥、熱 処理、粉砕することによつでつくられる。

本発射において、高数水性影響は、そのカルボキャル番の108モル名がアルカリ金額塩またはアンモニウム塩になっている必要はないが、高数水性鬱酔に十分な緑水能力を与えるためには、そのカルボキシル墨の少なくとも30モル形、よう好ましくは40モル形以上をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩にする必要がある。

さらに、高股水性制限の股水性倍率が大き違さると、股水した時にべたつき、金属粉などの他の成分との均一な混合が困難となり、一万、吸水倍率が小き過ぎると、必要な水分を保持するために多量の高級水性制限を必要とし、その結果、免無体が進高となって発熱湿度が低くなる。従って、本発明で使用される高酸水性制度の吸水治率は、
東智水に対して、自国の20~1000倍のものが野ましくは、50~800倍のものが野ましくは10~800倍のものが野ましくは、40~800倍のものが野ましくは10~800倍のものが野ましくは10~800倍のものが野ましくは、

高級水性制励が吸収した高度水の雪量を収水剤の 酸繊鉛の電量で散した値をいう。

本発明の発熱体組成物において、高級水性組織の使用量が少ないと、金属船中に水分を均一に分散ませることが困難となって良好な発熱を得ることができず、一万、七の使用量が多温ぎると、発熱体が温高となって発熱温度が低くなるので、高級水性機能の使用量は、金属粉190重量部に対して、絶乾状態で1~50重量部、より好ましくは5~30重量部である。この場合に、必要ならば、活性炭、水粉、シリカゲル、高分子発剤体、アルミナ、砂、パームキュライト、パータイトなどを併用しても苦しつかえない。

本発明に用いられる金属的は、鉄、亜鉛、アルミニウム、値などであるが、コストの点から、野ましくは鉄筋が用いられる。また、本発明に用いられる反応動利は、塩化ナトリウム、塩化ガマウム、塩化ガニ鉄、塩化ガニ鉄、塩化マグキレウエ、塩化アルミニウム、塩化防一般、塩化砂二酸、臭化筋一般、臭化溶二酸、臭化

特開館58-11581(4)

第一個、奥化第二組などであるが、二個以上の金属を含むものは、高級本性機能の股水機率を築しく低下させるので、好ましくは一部の金属を含む 進化ナトリウム、提化セリウム、製化第一個、奥 化第一個などが用いられる。

次に参奪例、実施例、比較例によつで、本発明 を具体的に説明するが、本発明はそれらに何ら段 定されるものではない。

古书 别(1)

(本発明の実施保において使用される高級本性側 酸の製造)

的14万の分子量のイツブテレンー無木マレイン能交互共享合体(クラレイツブレンケミカル機関イツバンー10)184萬量が、水酸化ナトリウム4.4 重量部(共変合体のカルボキシル基の80 モルダをナトリウム無化するのに相当する。)および水398重量部を混合して、99℃で4時間顕新費件して均一な水路液を開発した。次いで、分子量約1200のポリエテレンイミン(日本放棄機製ポリエテレンイミンSP-012)を、上配共業合

【比較例において使用される高級水差衡量の製業】 参信例(3)

参考例(3)と同じイソプテレンー無本マレイン職 共業合体154重量部、本教化ナトラウム 6.4 重量 部(共業合体のカルボキシル基の 8.5 モル多をナ トックム製にするのに招当する。) および水 8.98 重量部を配合して、 9.9 でで 2 時間加熱健静して 均一な水糖枝を需要した。次いで、エポキン数量 が14.5であるグラセランジクマシジルエーテルを

上記共業合体の無水マレイン酸に対して1.78年を 多に相当する量(2.6 重量器)を裏加し、十分混 合した表に、実施例(と同様にして高吸水色製造 副来を得た。実施例(と同様にして調定した吸水 倍学は約320%をつかるつた。

例(0)

特益船 58 - 46199 の実施例 4 の方法に使つて。 でんねん-アクリル酸グラフト系の高級水性樹脂 粉末をつくつた。実施例 1 と間様に測定した吸木 樹率は約 220 勢 であつた。

**

特益的 54 - 57994 の実施到1の万世に使って、 ビュルアルコールーアクリル酸塩共産合体等高級 水性制能をつくつた。実施例1と同様にして求め た設水倍率は約 485 5分であった。

多有男(6)

特別的 56-26909 の要値例1 の方法に終つて、 ポリアクリル酸ナトリウム系の高級水色素配をつ くつた。実施例1 と同様にして求めた数水倍率は 約 500 秒 であつた。

主意 (4)

参考例(1)~(6)で得られた実設水性期限を1.9を水 2509と配合し、水分が開発しないように燃剤して金内に放棄し、状態の変化を掲集した。また高級水性機能を1.9と水 100 9 を容器に入れ密創し、7.6 での低温機中で9.0 3 関加熱し、その状態を観察した。これらの結果を算り表に示す。

これらの結果から、マレイン酸共進合体のナト リケム塩を多価アミンで振騰した高級水性複数が 他の樹脂に比べて含水状態ですぐれた耐久性を有 することが分かる。

集 1 宴

共衆水学開歌		70 C R B
	1年間飲食で変化なし	90 日後でも変化なし
		10 時間位で部分的年間間
	3~4四代のう様となる	1 等量值で部分的可靠部
	5~48でゲンの動気無下	
	80日位で町なり電源	

舞 例 (7)

参考側の~何で得られた高泉本佐御歌会・テ化本 180 デを設収させ、200mfのピーカーに入れて、40 でに劉郎した乾燥器に放棄し、高素要化を制定した。その指導を第2責に示す。この結果から、マレイン敵共宣合体のテトリウエ塩を多価アミンで製造した高級本佐御智は、集の御間に比べて、大きな資水的力を持つていることが分かる。

第1章

英数水色制料	68℃、24時間並配後の水の銀容率(多
参考类(3)	7.8
, (e)	€ 8
* (37	5 6
• (4)	6 0
(0)	•
* 0 4	

・実施例及び比較例

参考例(1)~(3)でつくつた高級水粧製製を使つて、 第3要の配合で異合し商助体製成物をつくつた。 特期日58-11581(6)

この発動体制減物を、ポリエテレンです(オートした不能布で作った鏡に曳てんした。この鏡の面面に針で合計 140 アの大きあけた。この鏡を、40 メの厚きのボリエテレンフィルムの鏡に入れて面射し、25 ~ 80 での室内に4 ケ月放電した。それからポリエテの鏡を使って取り締合、。子でもんだ数に、上下に4 枚ずつのタオルで包み、 担収を耐定した。その数裂を割る接にまとめた。この診察を5、本発明によれば、提起貯蔵安定性にすぐれ、しかも発動を長時間維持である発熱体制は移り得られるととが分かる。

第3妻

٠.			_		٠.
	1.000				Α.
	10.00				40
.	101012	<i> </i>	· · .	``.``.``.`.`.`.`.`.`.`.`.`.`.`.`.	ľ
. !		*************	3	lan Radiana 🗩 arasar	ľ
1			-		Ł
٠,					1
1		· . • . · . · . · . · . · . • . • . · . ·			Į.
٠.	7	.::::: :::::::::::::::::::::::::::::::			1.
	-	e e e e e e 🝱 e e e e e	•		Л.
		. Ta			U
	1.1.1.1.1.				4.
. 1			· .	しい いんきいい (一) いんだい	ŀ
٠,		要水垃圾			ŀ
٠.					ŀ
٠.		· . * . * . * . * . * . * . * . * . *			ь
٠.	444	化ナトリク		(1-1-1-14) B) (1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-	1.
		化ナミック		i de la Carta de Principio de	١.
. '	· · · · · · ·	. **** . *** . * * . * . * . * . * . *			ľ
. '		. <i>*.*.*.*.*.*.</i> *.*.*.*.	'.'.'.	``````````````````````````````````````	T.
. :		ararar a 🛥 ratar a 🚉		1,12,12,13,13,12	ŀ
. 1			1.1.1.	l	ŀ
					ŀ
	1.1.1.1.1.1	*.*.*.*.*. *. *.*.*.*.*		,	ţ.
٠.	1.1.1.1.1.1	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1			ſ.
					ı

事《景

Ī	######	海血の状況
* * *	多 将 副 (j) で開催したもの	1時風象に45でとなり。その他でくのずかずつ 低下し、12時間象に45でとなった。95に 13時間 20分表に50でとなった。
*	多 戦 調 (2)	1物品技に 69 でとなり、その後でくわずかずつ 低でし、11時間後に 58 でといつに、まちに 12 時間後に 50 でとなつに。
	# # # (a)	16 CM上於丹田士子。 45 CM上於丹田士子。
	(8)	50 ℃似上作养着老子。

昭 60 6.19 套行

特許政第17条の2の規定による補正の掲載

|日本|| 56 年特許顕第 | 106669 号 (特別 昭 58-11561 号, 昭和 58年 | 月 12日 紀行 公開特許公報 58-116 号掲載) につ 108669 号 (特別 昭 いては特許法第17条の2の規定による初正があっ たので下記のとおり掲載する。 1 (1)

let.Cl.	訓別記号	厅内整理哲学
CO9K \$/00		6755-4R

税 散 正 部

位物 60 年 8 月24 日

修許庁员官 1 事件の表示

特魁昭 5 6 - 1 0 8 6 6 9

2. 類 明 の 名 蘇

消除体链线物

3. 精正をする者

事件との関係 专作出版人 (109) 株式会社 クーラーシ

CHOODY TO UP

4. 18 3117 高島市最初常以近2045の) 株成会社 クランク 現場 色質 0864 (199175 (1916)

(6717) n Q ± * \$ (双京區協定) 御式会社クラレ特許的

5. 桐正の対象 051239) 4.5.6 1

引動者の発明の詳細な説明の個

(1)



6. 福正の内容

- - 1 2 - 1

(1) 射細鬱第4頁第20行「酸ナケリル金属塩」

な「殿アルカリ金國塩」に訂正する。

(2) 网第12页第12~13行0下(比較例……

(中略)…… 房寿例(3)」を

「お考別(2)

(比較例において使用される海吸水性樹脂の

製造)」

に訂正する。

(-85-) -/ -